

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНВЕРСИИ КОКСОВОГО ОСТАТКА АНТРАЦИТА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Аннотация

В работе приведены результаты исследований неізотермической конверсии коксового остатка антрацита в воздушной среде. Получение кинетических параметров топлива основано на методике термогравиметрического анализа с выделением изоконверсионных участков на экспериментальных кривых. Эксперименты включали неізотермические измерения с темпом нагрева – 0,5–50 К/мин, в диапазоне температур 400–900 °С. В каждом измерении проведена оценка динамики процесса конверсии и получены данные по скорости выгорания образца, выделены характерные фазы реагирования коксового остатка в ходе разогрева. Определено, что на начальном участке выгорание протекает в кинетическом режиме, но для экспериментов начиная со скорости 5 К/мин и более наблюдается перелом при температуре порядка 600 °С это происходит из-за возрастающего влияния диффузионного торможения при подаче окислителя в слой топлива. В изоконверсионном режиме рассчитаны кинетические характеристики энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, антрацит, термохимическая конверсия, коксо-зольный остаток, степень конверсии, кинетические характеристики.

Abstract

The investigation results of non-isothermal coke anthracite conversion in the air shown in this article. Obtaining the kinetic parameters of fuel are based on the method of thermogravimetric analysis with allocation of isoconversional sites on experimental curves. Experiments included not isothermal measurements with heating rate in the range 0,5–50 K/mines, at temperature of 400–900 °C. In each measurement the assessment of conversion process dynamics are carried out, and data on the sample conversion speed are evaluated, characteristic reaction phases of the coke are allocated during a heating up. It is defined that the conversion proceeds going in the kinetic mode on an initial reaction phases, but for experiments since speed 5 K/mines and more the change is observed at a temperature about 600 °C, it happens because of the increasing of the diffusion inhibition effect when feeding an oxidizer in a fuel layer. In the isoconversional mode the kinetic characteristics activation energy and the frequency factor are calculated.

Key words: thermogravimetric analysis, anthracite, thermochemical, carbon residue, conversion degree, kinetic characteristics.

Исследование процессов конверсии топлива является важной задачей для развития технологических процессов в различных отраслях промышленности, например, металлургической. Вопросы дефицита качественного твердого топлива, значительные затраты энергии на собственные нужды приводят к необходимости более детальной разработки технологических топливных процессов в печах. При выплавке металлов лучшее сырье это прочный малозольный и малосернистый кокс. Частичная замена коксов на пылеугольное или кусковое угольное топливо высокой степени метаморфизма (тощий уголь или антрацит) приводит к необходимости модернизации технологий, по причине уменьшения типового размера топлива (для доменных процессов размеры кокса 25–40 мм), что может затруднить газопроницаемость слоя. Замена традиционного кокса, имеющая преимущества с экономической точки

зрения, а также более высокую теплоту сгорания, не должна создавать условия снижения технологических показателей процесса изготовления очищенного металла. Оценка возможности замены кокса на уголь должна быть основана на достоверных данных о процессе конверсии твердого топлива. Проектирование современного оборудования, в котором используются различные виды топлив, в том числе и твердое, производится в настоящее время все больше в пакетах математического моделирования. Однако для таких расчетов и моделей необходимы исходные данные по скоростям конверсии и кинетическим параметрам применяемого топлива в различных режимах. Получение исходных экспериментальных данных может осуществляться по методу термогравиметрического анализа (ТГА), применяемому в том числе и для угольных гетерогенных систем. Экспериментальное исследование кинетических характеристик, отражающее процессы тепломассообмена и химических превращений при конверсии органических топлив, является важной инженерной задачей. Полученные результаты широко используются в исследованиях по численному моделированию котлов, газификаторов и печей.

Приведены результаты экспериментальных исследований конверсии коксового остатка частиц малозольного антрацита методом ТГА. Термогравиметрический анализ является одним из основных лабораторных методов для определения кинетических констант, а также скорости реагирования твердого топлива в процессе конверсии. Главными элементами прибора ТГА являются печь нагрева и блок весов, метод позволяет регистрировать изменение массы навески угля, подвергающегося нагреву в печи. По полученным данным убыли массы во времени рассчитываются параметры конверсии и эффективные значения кинетических характеристик.

В экспериментах использовался антрацит с малым содержанием влаги, золы и летучих веществ ($W^a = 3 \%$, $A^d = 12 \%$, $V^{daf} = 6 \%$), зольность подготовленного коксового остатка составляет 16% . Программа эксперимента состояла из нескольких этапов: подготовка образцов коксового остатка из исходного угля происходила в инертной атмосфере, затем в воздушно-кислородной среде с постоянным расходом воздуха – 130 мл/мин осуществлялось последующее сжигание по заданной температурной программе с варьированием темпа нагрева от $0,5$ до 50 К/мин в диапазоне температур $400\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. Поскольку при условиях эксперимента трудно разделить стадии сушки, выхода летучих и выгорания коксового остатка, образцы угля предварительно подвергались термоподготовке с получением из исходного угля коксового остатка в инертной атмосфере. На этом этапе образцы нагревали в печи до температуры $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (подобно стандартной процедуре определения выхода летучих по ГОСТ 55660–2013), выдерживали 20 минут и затем охлаждали в среде инертного газа.

Эксперименты проводились на приборе *NETZSCH STA 449F3* со стандартным вертикальным ТГ–ДСК держателем. Процесс макрокинетического взаимодействия окислителя с навеской складывается из: диффузии потока к навеске, диффузии окислителя в межзерновом пространстве навески, диффузии в порах частицы, химического взаимодействия с веществом. Для исключения диффузионного сопротивления по высоте слоя, использовалась навеска тонкодисперсной пыли соотношением $h_{\text{сл}}/d_{\text{ч}} = 5$, массой 10 мг с $d_{\text{ч}} = 90\text{--}200 \text{ мкм}$. На рис. 1 приведены кривые убыли массы кокса антрацита в воздушной среде в ходе конверсии. С ростом скорости нагрева навески частиц общее время процесса выгорания значительно сокращается.

Степень конверсии органической массы коксового остатка, определяется как отношение убыли массы в текущий момент времени к полной убыли массы кокса, согласно выражению:

$$X = \frac{m_0 - m_{\tau}}{m_0}, \quad (1)$$

где m_0 , m_{τ} – начальная и текущая органическая масса образца, соответственно, мг .

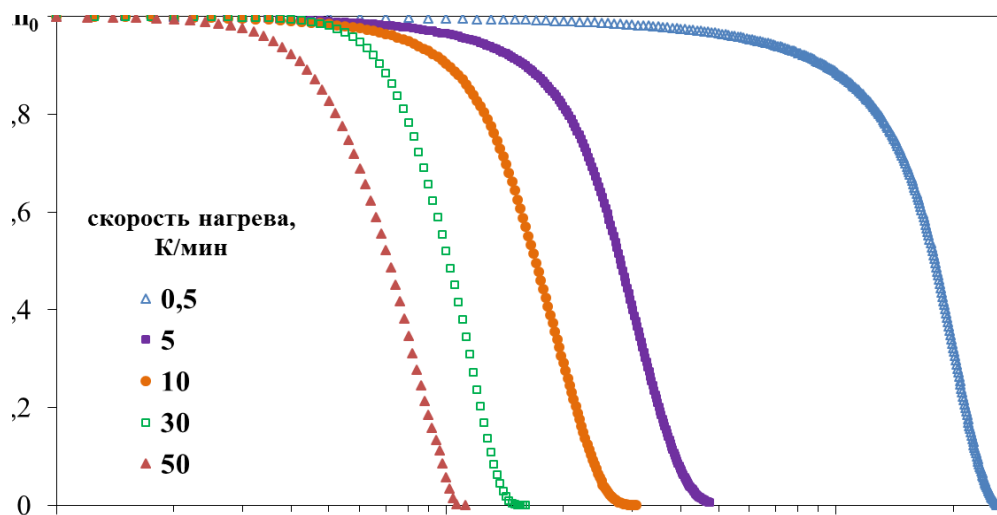


Рис. 1. Скорость убыли массы в зависимости от времени процесса

Получаемая кривая скорости конверсии на текущую массу (1/с) имеет непрерывно возрастающий характер (рисунок 2) с максимумом в конце процесса:

$$R_{\tau} = \frac{1}{m_{\tau}} \frac{dm_{\tau}}{d\tau} = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{d\tau}, \quad (2)$$

где $dm_{\tau}/d\tau$ – скорость убыли органической массы по времени, мг/с. На рисунке 2 приведены зависимости скоростей конверсии в ходе выгорания коксового остатка антрацита при разных темпах нагрева.

Скорости выгорания коксозольного остатка антрацита на текущую массу образца растут с увеличением температуры, в процессе с большим темпом разогрева, таким образом, наблюдаются более высокие скорости конверсии уже на начальном участке, который продолжается на протяжении всего процесса, при этом происходит значительный рост скорости выгорания при максимальной степени конверсии.

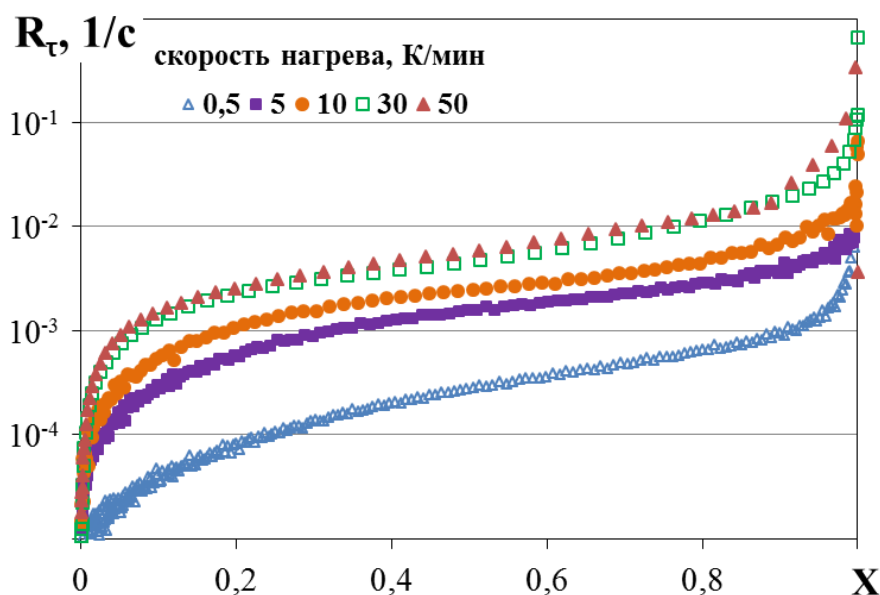


Рис. 2. Зависимость скорости конверсии от степени превращения образца

Следует выделить характерных фазы конверсии: начальная фаза где происходит подготовка коксовых частиц к дальнейшему выгоранию и реагирует незначительная часть кокса, в основной фазе выгорания несколько стабилизируется скорость конверсии и происходит выгорание основной массы кокса (от $X = 0,1-0,2$ до $X = 0,8-0,9$). Догорание оставшейся части коксового остатка от $X = 0,8-0,9$ до $X \rightarrow 1$ проходит в широкой области скоростей конверсии в фазе догорания со значительным изменением скорости (примерно на порядок).

Темпы нагрева от 5 К/мин при одинаковом значении степени конверсии позволяют получить большие скорости реагирования, чем низкие скорости разогрева, например, 0,5 К/мин, благодаря достижению более высокой температуры. При изменении темпа нагрева печи меняются режимы выгорания топлива. Скорости конверсии в зависимости от температуры приведены на рис. 3.

В ходе конверсии на начальном участке выгорание протекает в кинетическом режиме, но для экспериментов начиная со скорости 5 К/мин и более наблюдается перелом при температуре порядка 600 °С это происходит из-за возрастающего влияния диффузионного торможения при подаче окислителя в слой топлива.

Однако в процессе выгорания возможно изменение структуры частицы, и по ходу выгорания процесс в частице может переходить от одного закона конверсии к другому. В области высоких температур процесс конверсии ограничивается диффузионным массообменом. В низкотемпературной же области свое влияние на процесс оказывает внутрипористое реагирование в частице, ввиду малой скорости конверсии окислитель успевает проникать во все пространство частицы.

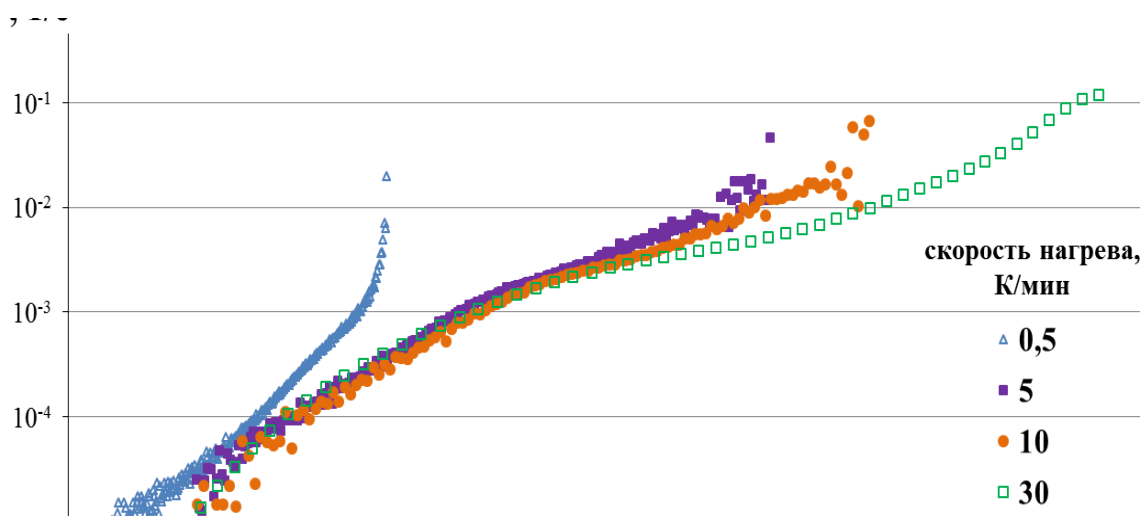


Рис. 3. Зависимость скорости выгорания от температуры

Неизотермический процесс в аррениусовых координатах представляет собой в низкотемпературной области 500 °С для темпа нагрева 0,5 К/мин имеет значения скоростей конверсии на уровне $R_t = 10^{-3}–10^{-2}$ 1/с при этом $X = 0,85–0,95$, что аналогично скоростям для температур 650–700 °С при более высоких темпах разогрева, где X имеет значения менее 0,6. Такое сходство значений может быть обосновано за счет изменения степени конверсии навески кокса, даже при меньшей температуре процесса скорость конверсии возрастает при переходе в завершающую фазу конверсии $X > 0,8$.

В неизотермическом режиме для каждого измерения с различным темпом нагрева при изменении степени конверсии X в диапазоне от 0,1 до 0,5 происходит изменение параметров, определяемых из зависимости по закону Аррениуса. Разогрев 0,5 К/мин дает результат при определении значений кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя: $E_a = 210$ кДж/моль и $k_0 = 3 \cdot 10^{10}$ 1/с в диапазоне температур 460–510 °С, при темпе нагрева 10 К/мин – $E_a = 135$ кДж/моль и $k_0 = 1,5 \cdot 10^5$ 1/с в диапазоне температур 560–640 °С, при темпе нагрева 30 К/мин – $E_a = 81$ кДж/моль и $k_0 = 1 \cdot 10^2$ 1/с в диапазоне температур 600–720 °С.

Однако, получаемые параметры конверсии по данным, отобраным из массива точек по неизотермическому эксперименту, оказываются функцией не только температуры, но и степени конверсии, поэтому их некорректно считать кинетическими. Так для различных темпов нагрева расхождение в значении энергии активации составляет до 60 %, при этом существует разрыв в температурных диапазонах на 100 °С. С другой стороны, если производить оценку кинетических параметров исходя из применения изоконверсионного подхода для соответствующих X_i , то получаем другие характерные значения, приведенные в таблице.

Таблица 1

Кинетические характеристики конверсии антрацита в неизотермическом режиме

| X | t, °C | E_a , кДж/моль | k_0 , 1/с |
|-----|---------|------------------|------------------|
| 0,1 | 460–600 | 136 | $1,4 \cdot 10^5$ |
| 0,2 | 480–640 | 123 | $2,7 \cdot 10^4$ |
| 0,3 | 490–670 | 110 | $4,6 \cdot 10^3$ |
| 0,5 | 510–720 | 90 | $3,2 \cdot 10^2$ |

Поэтому из предлагаемых в литературе методов определения кинетических констант по единичному неизотермическому опыту и по нескольким (как правило трем) экспериментам при разной скорости нагрева и равных степенях конверсии предпочтение следует отдавать последнему. Результаты измерений при обработке позволяют рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель, которые применяются для математического моделирования процессов конверсии твердого топлива при расчете и проектировании нового оборудования.

УДК 621.746.584

Диало Тьерно Амзата, Камара Сейдуба, М. Д. Казяев

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОТОПЛЕНИЯ ПЕЧЕЙ ОБЖИГА И КАЛЬЦИНАЦИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА

Аннотация

Для каждой алюминиевой руды существует наиболее выгодный способ переработки. Определяющей является массовая доля каждого из трех основных оксидов, содержащихся в технологическом сырье (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2), Содержание CaO , H_2O , CO_2 , TiO_2 и других оксидов имеет второстепенное значение. Так для бокситов с низким содержанием кремния рекомендуется использовать гидрохимические способы, а для бокситов, содержащих значительное количество кремния и железа, наиболее приемлемо щелочное спекание.

Из термических способов производства глинозема промышленное применение имеет способ спекания, основанный на получении алюмината натрия. В отличие от гидрохимического способа спекание можно применять практически для любого вида алюминиевого сырья. Однако, в промышленном масштабе его применяют в основном для переработки двух видов сырья – высококремнистого боксита и нефелина.

Рассматривается процесс получения глинозема методом спекания, который состоит из двух стадий: 1 – получение спека (алюминат натрия и силикат кальция); 2 – кальцинация (получение глинозема).

Abstract

For each aluminum ore there is the most favorable way of processing. The mass fraction of each of three main oxides which are contained in technological raw materials is defining (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2), the Maintenance of CaO , H_2O , CO_2 , TiO_2 and other oxides is of secondary importance. So for bauxites with the low content of silicon it is recommended to use hydro chemical ways, and for the bauxites containing a significant amount of silicon and iron it is most acceptable alkaline agglomeration.

From thermal ways of alumina production industrial application has the way of agglomeration based on receiving aluminate of sodium. Unlike a hydro chemical way agglomeration can be applied practically to any kind of aluminum raw materials. However, in